

(51) Int.Cl.<sup>3</sup>

H 0 1 L 21/308

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

E 7342-4M

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平4-29664

(22) 出願日 平成4年(1992)2月17日

(31) 優先権主張番号 P 4 1 0 4 8 8 1 4

(32) 優先日 1991年2月18日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 391059285

リーデラー・デー・ヘーン・アクチエンゲゼル  
シャフトRIEDEL-DE HAEN AKTI  
ENGESSELLSCHAFTドイツ連邦共和国、ゼールツェ1、ウンス  
トルフェル・ストラーセ、40

(72) 発明者 ヨアヒム・ライフェルス

ドイツ連邦共和国、ゲハルデン、ジュート  
フェルト、4

(74) 代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体製造における湿式化学的方法のためのエッチング液

## (57) 【要約】

【目的】 フッ化アンモニウム、フッ化水素酸および炭素原子数6ないし18の鎖長を有する1種またはそれ以上の第一脂肪族アミンを含有する水性エッチング液。

【構成】 フッ化アンモニウムがフッ化水素酸に対して過剰に存在するという条件で、フッ化アンモニウムを0.1ないし17.5重量%の量で、フッ化水素酸を0.1ないし10重量%の量で、そしてアミンを少なくとも10ppmの量で含有する。

【効果】 半導体製造において湿式化学的方法のための浴法およびスプレー法の両方において限定なし使用される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ化アンモニウム、フッ化水素酸ならびに炭素原子数6ないし18の鎖長を有する1種またはそれ以上の第一脂肪族アミンを含有する水性エッチング液であって、フッ化アンモニウムがフッ化水素酸に対して過剰に存在するという条件でフッ化アンモニウムが0.1ないし17.5重量%の量で、フッ化水素酸が0.1ないし10重量%の量でそしてアミンが少なくとも10ppmの量で含有されていることを特徴とする上記水性エッチング液。

【請求項2】 フッ化アンモニウムを10ないし17重量%の量で、フッ化水素酸を3ないし7重量%の量で、そしてアミンを100ないし500ppmの量で含有する請求項1に記載のエッチング液。

【請求項3】 第一脂肪族アミンとしてノニルアミンおよび/またはヘプチルアミンが使用される請求項1または2に記載されたエッチング液。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載のエッチング液を酸化ケイ素層またはホトレジスト被覆された酸化ケイ素層をエッチングするために使用する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フッ化アンモニウム、フッ化水素酸および第一脂肪族アミンを含有する、半導体製造における湿式化学的方法のためのエッチング液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 シリコンを基材としたディスクリートな、または集積的な電子部材を製造するために、極めて広範囲の製造工程において、湿式化学的方法が使用される。これらは、大まかに湿式化学的洗浄工程および湿式化学的構成工程に分けられる。

【0003】 洗浄工程においては、しかしながら、特に構成工程においては、洗浄液またはエッチング液の表面張力をできる限り低くし、そして洗浄すべきまたはエッチングすべき表面を十分に湿潤せしめることが極めて重要である。

【0004】 エッチングすべき層は、例えば、シリコンウエハに適用された二酸化ケイ素層である。それらを構成するために、シリコンウエハの上に、光化学的に活性な有機層（ホトレジスト）がかけられ、そしてホトレジストの露光後に現像によって構成される。これらの構成されたレジスト層は、後続するエッチング工程において、レジスト被覆された領域においてエッチングをマスクする作用をなし、一方被覆されていない領域は、エッチングにより除去される。その場合、ホトレジスト構造は、しばしば酸化物層上に僅かに1μmの巾および0.5ないし2μmの高さの隆起を生ぜしめる。ウエハがエッチング液に浸漬された時に、これらの構造に付着している空気層は、追出されなければならない。何故なら

ば、これらはエッチングをマスクし、その結果、部材に欠陥を生ぜしめるからである。従って、エッチング液が表面を十分に湿潤せしめそして低い表面張力を有することが特に重要である。もし湿潤のみが良好であるかまたは表面張力のみが減少されただけであると、包含された空気は、表面から離れない。

【0005】 広く普及しているエッチング剤は、例えば、それらの性質を改善するため添加剤が添加されているフッ化アンモニウム/フッ化水素酸混合物である。適当な添加剤は、表面張力を30mN/m以下の値まで低下させ、そしてエッチングすべき表面またはエッチングをマスクするホトレジスト層の良好な湿潤を保証するものでなければならない。更に、添加剤は、エッチング液に容易に溶解し、そして従って再循環濾過に対する安定性を保証するものでなければならない。それは半導体技術における化学薬品の通常の含有量を超える金属不純物を含有してはならず、またエッチングすべき表面といかなる反応（化学吸着）をも示してはならない。エッチングの際、添加剤は、エッチングすべき界面上に沈着してはならず、そして最後にそれはエッチング後に通常の洗浄法によって表面から再び除去されなければならない。

【0006】 フッ化アンモニウム/フッ化水素酸混合物のための公知の添加剤は、例えば、部分的にまたは完全にフッ素化された脂肪族カルボン酸またはスルホン酸および/またはそれらの塩である（シャークラ、セミコンダクター・インターナショナル、1988年10月号第132-134頁(Shak et al., Semiconductor International, October 1988, pp. 132-134) 参照）。しかしながら、これらの添加剤は、湿潤性を改善しないので、エッチングすべき領域よりの空気包含の排除にはなんらの効果をも認められない。更に、それらは循環濾過に対して安定ではなく、フィルターに付着する。

【0007】 更に、フッ化アンモニウム/フッ化水素酸混合物のための添加剤としての脂肪族第一アミンが使用される（キクヤマ、マイクロコンタミネーション、1989年4月号第45-51頁(Kikuyama et al., Microcontamination, April 1989, pp. 45-51) 参照）。

【0008】 この型のエッチング液は、およそフッ化アンモニウム30ないし40重量%、フッ化水素酸0.1ないし10重量%およびアミン200ppmを含有し、そして低下した表面張力およびホトレジストの改善された湿潤性を有する。

【0009】 しかしながら、一つの欠点は、前記の系中のアミンの低い溶解度である。このことは、酸化物層のエッチングを局部的にマスクングする結果になる。酸化物が完全にエッチングされた後のこれらの酸化物の残滓の程度は、2ないし50μmであり、それらの厚さは最初の厚さの約25%でありうる。従って、このことは、

もはや使用できないウエハをもたらす結果になる。

【0010】アミンの溶解度を向上せしめる一つの可能性は、エッチング温度を標準の室温から約40℃に高めることである。しかしながら、このことは、温度の上昇はまたエッチング速度の増加をもたらすとしてエッチングの終点の決定に際して課される要求事項が、段階的に増大するので、新たな欠点に結び付いている。このことは、エッチングが所望の表面に対して垂直に進行するのみならず、またマスキングするホトレジスト層の下に側方に進行するので重要である。この側方へのエッチングは、できうる限り僅少に保たなければならない。

【0011】エッチング速度の低下は、フッ化水素酸含量の減少によって可能であるけれども、これは、またエッチング液の容量の減少によっても達成され、その結果浴容量当たりより少ないウエハしかエッチングされ得ず、そして中和すべきフッ化アンモニウムの量がそれに依じて増加する。

【0012】これらのすべてから、従来公知のエッチング液は、最適ではなく、そして特に第一アミンは、添加剤として限定されてのみ使用されうることが判明した。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の解決すべき課題は、フッ化アンモニウム／フッ化水素酸ならびに第一アミンを添加剤として含有する従来技術による公知のエッチング液を、限定することなく使用されうるように改善することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、フッ化アンモニウム、フッ化水素酸および炭素原子数6ないし18の鎖長を有する1種またはそれ以上の第一脂肪族アミンを含有する水性エッチング液であって、フッ化アンモニウムがフッ化水素酸に対して過剰に存在するという条件の下で、フッ化アンモニウムが0.1ないし17.5重量%の量で、フッ化水素酸が0.1ないし10重量%の量でそしてアミンが少なくとも10ppmの量で含有されていることを特徴とする上記水性エッチング溶液によって達成される。

【0015】本発明によるエッチング液は、好ましくはフッ化アンモニウムを1.0ないし17重量%、フッ化水素酸3ないし7重量%の量でそしてアミンを100ないし500ppmの量で含有する。

【0016】特に好ましいエッチング液は、フッ化アンモニウム15%、フッ化水素酸5%およびアミン400ppmを含有する。

【0017】第一脂肪族アミンは、好ましくは炭素原子数8ないし12の鎖長を有する。特に好ましい第一脂肪族アミンは、ノニルアミンおよびヘプチルアミンであ

る。

【0018】本発明によるエッチング溶液は、各成分を混合することによって簡単な方法で製造され得、それはまた第一脂肪族アミンをそれらのフッ化水素酸塩の形で使用することによってもできる。

【0019】本発明によるエッチング液は、半導体製造方法において酸化ケイ素層またはホトレジスト被覆された酸化ケイ素層を、しかも浴法およびスプレー法の両方においてエッチングするために限定することなく使用されうる。

【0020】従来技術によるエッチング液に比較して、本発明によるエッチング液のエッチング性能は、同じエッチング速度においては不変のままであった。従って、それは公知の液と同じ好ましい性質を有するのみならず、更に顕著な重要な利点を有する。例えば、フッ化アンモニウムの含有量が比較的低いので、中和の必要がより少く、すなわち本発明によるエッチング液の使用は、環境により受け入れ易い。系における第一脂肪族アミンの溶解性が実質的に改善されるので、エッチング工程中にいかなる沈着物も生じない。

【0021】表面張力は、30mN/m以下であり、表面がエッチングされた後にその表面上に付着する粒子の数は、減少している。

【0022】本発明によるエッチング液は、ウエハを導入したときに微細構造中への空気の包含が直ちに除去される。それから得られるエッチング過程の高い均一性のために、エッチング時間が短縮され、その結果、過度のエッチングおよび望ましくない側方へのエッチングが最小限まで減少されうる。

【0023】

【実施例】

例

フッ化アンモニウム15%、フッ化水素酸5.2%ノニルアミン400ppmを含有するエッチング液を用いて酸化ケイ素層がエッチングされた。

【0024】この液の表面張力は、かなり低く、湿潤性はすぐれている。所望の品質のエッチングが得られる。

比較例

フッ化アンモニウム35%、フッ化水素酸6%およびノニルアミン400ppmを含有する従来技術によるエッチング液を用いて上記の例のエッチングを繰返す。この液の表面張力もまた低く、そして湿潤特性もまたすぐれている。しかしながら、境界の層においては、湿潤剤の沈着物が酸化物をマスキングする結果となり、従ってこの酸化物は、この点においてエッチングされていない。この不均一なエッチングの結果、エッチング製品は、所望の品質を有さず、更に加工することができない。

フロントページの続き

(72)発明者 ウォルフガング・ジーベルト  
ドイツ連邦共和国、ウンシュトルフーコー  
レンフェルト、ドレストネル・ストラー  
セ、10